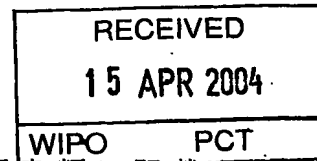


23. 2. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

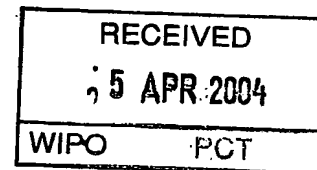


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 0 2 6 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 0 2 6 4 9]



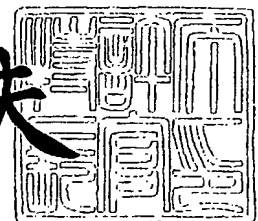
出 願 人 日立マクセル株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 7 4 1 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 PE1-HA7215
【提出日】 平成16年 1月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
 【氏名】 阪越 治雄
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
 【氏名】 大西 益弘
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
 【氏名】 東 彪
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
 【氏名】 石澤 政嗣
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
 【氏名】 戸川 文夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内
 【氏名】 和田 秀一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005810
 【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社
 【代表者】 赤井 紀男
【代理人】
 【識別番号】 100079153
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 称▲ぎ▼元 邦夫
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 13117
 【出願日】 平成15年 1月22日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-191909
 【出願日】 平成15年 7月 4日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004628
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0112773

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

球状または楕円状で一次粒子の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 c 軸方向の結晶子の大きさが 100 nm 未満であり、かつタップ密度が 1.0 g/cm^3 以上である黒鉛 A と、扁平状で一次粒子の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 c 軸方向の結晶子の大きさが 100 nm 以上である黒鉛 B とからなる負極活物質と、結合剤を含有することを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

黒鉛 A は、表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された黒鉛である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

黒鉛 A は、波長 $5145\text{ }\text{\AA}$ の Ar レーザーで励起させたときのラマンスペクトルの R 値 $[R = I_{1350}/I_{1580}]$ (I_{1350} は 1350 cm^{-1} 付近のラマン強度、 I_{1580} は 1580 cm^{-1} 付近のラマン強度) が 0.4 以上である請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

黒鉛 B は、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である一次粒子が平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の集合体または結合体からなる二次粒子を形成している請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

黒鉛 A は、黒鉛 A と黒鉛 B をあわせた重量を基準にして、10重量%以上90重量%以下である請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 6】

結合剤は、水性樹脂とゴム系樹脂の混合物からなる請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 7】

黒鉛 A と黒鉛 B を結合剤および溶媒の存在下で混合して調製した塗料を、集電体上に塗布し乾燥したのち、加圧成形処理を施して、請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極を製造することを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極と正極と非水電解液を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池用負極とその製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極に関し、より詳しくは、高容量でかつサイクル特性にすぐれた安価なリチウム二次電池用負極に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、環境への配慮および省資源の面からも、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池の必要性が高まっている。リチウム二次電池は、高エネルギー密度で軽量かつ小型で、しかも充放電サイクル特性にすぐれていることから、これらポータブル電子機器の電源として広く使用されており、ポータブル電子機器の電力消費量の増加に伴い、さらなる高容量化・サイクル特性改良技術が要求されている。

【0003】

リチウム二次電池では、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質としてリチウムのインターカレートやデインターカレートができる炭素材料が用いられているが、近年、高容量化への取り組みとしては、主に負極の炭素材料の開発が中心に行われている。

【0004】

炭素材料は、さらなる高エネルギー密度と高電圧を得るため、非晶質のものではなく、結晶性の高い炭素材料が用いられる傾向にある。

現存する炭素材料の中で、最高の結晶性と放電容量を有するのが天然黒鉛であり、また3,000℃付近で黒鉛化処理をして得られるメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)のような人造黒鉛も高い結晶性と大きい放電容量を有しているものがあるが、これらにはサイクルに伴う容量低下が著しいという問題点があった。

【0005】

サイクル特性を初めとする諸特性の向上には、負極活物質に気相成長炭素繊維(VGCF)やカーボンブラックなどを添加するのが有効であることが知られている(たとえば、特許文献1～4参照)。しかし、これらの異種炭素は、一般に、黒鉛負極活物質に比べ、放電容量が少なく、黒鉛負極活物質の利点である高エネルギー密度を低下させることになる。また、気相成長炭素繊維は、コスト高の原因となる。

【0006】

また、天然黒鉛に人造黒鉛を10～50%添加することにより、安全性が向上することが知られている(たとえば、特許文献5参照)。しかしながら、本発明者らの検討では、通常の人造黒鉛(MCMB)は一次粒径が10～30 μm と大きいため、一次粒径が10～30 μm の天然黒鉛と混合使用しても、接触点が少なく、サイクル特性については十分とはいえないことがわかった。

【0007】

さらに、表面を非晶質黒鉛で被覆した黒鉛と他の黒鉛とからなる負極活物質を使用することで高容量化と充放電効率向上をはかるもの(たとえば、特許文献6参照)や高容量化と室温・低温での良好な容量維持率を目的としたもの(たとえば、特許文献7参照)が、

知られている。また、そのラマンスペクトル分析結果を規定したものも知られている（たとえば、特許文献 8～10 参照）。しかし、本発明者らの検討では、これらの技術でも、高容量化とサイクル特性を十分に満足させられないことがわかった。

【0008】

- 【特許文献 1】 特開平 6-111818 号公報（第 2～4 頁、表 1）
- 【特許文献 2】 特開平 10-149833 号公報（第 2～6 頁、表 1～3）
- 【特許文献 3】 特開平 11-176442 号公報（第 2～7 頁、図 2～7）
- 【特許文献 4】 特開 2001-68110 号公報（第 2～5 頁、表 1）
- 【特許文献 5】 特開平 5-290844 号公報（第 2～4 頁、図 3）
- 【特許文献 6】 特開 2000-138061 号公報（第 2～8 頁、表 2, 3）
- 【特許文献 7】 特開 2001-185147 号公報（第 2～7 頁、表 1）
- 【特許文献 8】 特開平 4-368778 号公報（第 2～5 頁、図 1, 2）
- 【特許文献 9】 特開平 5-159771 号公報（第 2～7 頁、図 2）
- 【特許文献 10】 特開平 9-171815 号公報（第 2～4 頁、図 1, 2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、従来技術では、高容量であるとともに、サイクル特性を高度に満足するリチウム二次電池は、ほとんど見い出されていなかった。

本発明は、上記の事情に鑑み、炭素材料からなる負極活物質を改良して、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池を得ることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の目的に対し、鋭意検討した結果、炭素材料からなる負極活物質として特定の形状、粒径および性状を持つ 2 種の黒鉛を併用し、これに結合剤を加えた塗料を集電体上に塗布・乾燥して加圧成形処理することで、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池用負極が得られることを知り、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明は、球状または楕円状で一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、c 軸方向の結晶子の大きさが 100nm 未満であり、かつタッパ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛 A と、扁平状で一次粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、c 軸方向の結晶子の大きさが 100nm 以上である黒鉛 B とからなる負極活物質と、結合剤を含有することを特徴とするリチウム二次電池用負極に係るものである。

【0012】

とくに、本発明は、黒鉛 A が表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された黒鉛である上記構成のリチウム二次電池用負極、黒鉛 A が波長 5145\AA の Ar レーザーで励起させたときのラマンスペクトルの R 値 $[R = I_{1350}/I_{1580}]$ (I_{1350} は 1350cm^{-1} 付近のラマン強度、 I_{1580} は 1580cm^{-1} 付近のラマン強度) が 0.4 以上である上記構成のリチウム二次電池用負極、黒鉛 B が平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である一次粒子が平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の集合体または結合体からなる二次粒子を形成している上記構成のリチウム二次電池用負極、黒鉛 A が黒鉛 A と黒鉛 B をあわせた重量を基準にして 10 重量% 以上 90 重量% 以下である上記構成のリチウム二次電池用負極、結合剤が水性樹脂とゴム系樹脂の混合物からなる上記構成のリチウム二次電池用負極を、それぞれ、提供できるものである。

【0013】

また、本発明は、黒鉛Aと黒鉛Bを結合剤および溶媒の存在下で混合して調製した塗料を、集電体上に塗布し乾燥したのち、加圧成形処理を施して、上記各構成のリチウム二次電池用負極を製造することを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法に係るものである。さらに、本発明は、上記各構成のリチウム二次電池用負極と正極と非水電解液を含むことを特徴とするリチウム二次電池に係るものである。

【発明の効果】

【0014】

このように、本発明は、炭素材料からなる負極活物質として、特定の粒径および性状を持つ球状または楕円状の黒鉛Aと、同じく特定の粒径および性状を持つ扁平状の黒鉛Bとを組み合わせ使用したことにより、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池用負極とこれを用いたリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明において、黒鉛Aは、一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である球状または楕円状のものが用いられる。これは、球状または楕円状の形状であると、一般的な鱗片状の黒鉛に比べ、プレス時（加圧成形処理時）に粒子が配向し難く、高率放電特性や低温特性などに有利であり、比表面積が小さくなり、有機電解液との反応性が低くなることにより、サイクル特性が向上するためである。

【0016】

ただし、完全な球状または楕円状でなくても、ほぼ球状または楕円状の形状を有しておればよく、後記の実施例1で用いたような表面に凹凸を有するもの（図1参照）であってもよい。一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下としたのは、 $10\mu\text{m}$ 未満であると有機電解液との反応性が高くなりサイクル特性が低下するためであり、また $30\mu\text{m}$ を超えると負極塗料の分散安定性が低下して生産性が低下したり、負極の表面に凹凸が生じてセパレータを傷付け、内部短絡の原因になるためである。

【0017】

また、黒鉛Aは、c軸方向の結晶子の大きさが 100nm 未満であることが好ましく、とくに好ましくは $60\sim 90\text{nm}$ である。このような結晶子の大きさであれば、有機電解液との反応面積が抑制され、サイクル特性が向上する。

なお、黒鉛Aのc軸方向の結晶子の大きさは、理学電機株式会社製の「X線回折装置RAD-RC」を使用し、測定された(002)回折線より学振法を用いて算出した値を意味している。

【0018】

さらに、黒鉛Aは、タップ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、とくに好ましくは $1.1\sim 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ であるのがよい。このようなタップ密度を有すると、塗膜密度の低下が抑えられ、高エネルギー密度化に好結果が得られる。

なお、黒鉛Aのタップ密度は、JISK1469に基づいて、試料を 150cm^3 メスシリンダーに 100cm^3 入れ、試料重量を測定したのち、メスシリンダーを 5cm の高さから3回タップしたのち、試料容積を測定し、これらの測定値から、 $A=W/V$ 〔A:タップ密度、W:試料重量(g)、V:タップ後試料容積(cm^3)〕として、算出される値を意味する。

【0019】

このような黒鉛Aの中でも、表面の少なくとも一部が非黒鉛性炭素で被覆された複合黒鉛が好ましい。この理由は、非黒鉛性炭素は黒鉛に比べて高強度であり、プレスによる形状変形を生じ難く、電極加工後も前記利点を維持できるためである。また、非黒鉛性炭素により黒鉛と有機電解液の直接の接触がなくなり、黒鉛表面と非水電解液との反応が抑制されて、サイクル特性が一層向上する効果も得られるためである。

【0020】

このような黒鉛Aとしては、波長 5145 \AA の Ar レーザーで励起させたときのラマンスペクトルの R 値 $[R = I_{1350} / I_{1580}]$ (I_{1350} は 1350 cm^{-1} 付近のラマン強度、 I_{1580} は 1580 cm^{-1} 付近のラマン強度) が 0.4 以上であることが好ましく、とくに 0.5 ~ 3.0 であるのが好ましい。上記 R 値が 0.4 未満となると、非黒鉛性炭素による被覆が不十分で、プレスによる形状変形を生じやすく、また黒鉛表面と有機電解液との反応が抑制されず、サイクル特性の改善に好結果を得にくい。

なお、上記 R 値は、波長 5145 \AA の Ar レーザー光を用いたラマンスペクトル測定において、 1580 cm^{-1} の付近のピーク強度 I_{1580} と、 1350 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_{1350} とを測定し、その強度比 (I_{1350} / I_{1580}) から求められる。

【0021】

また、黒鉛Aは、軸比が 1.2 以上であるのが好ましく、また 3 以下であるのが好ましい。軸比が 1.2 以上であるのが好ましいのは、黒鉛粒子間の接触が良くなり、サイクルに伴う接触抵抗の増加が抑制されるためである。軸比が 1.5 以上であるのがより好ましい。また、軸比が 3 を超えると、負極塗料調製時に黒鉛粒子が壊れやすくなり、新しく生成した面と有機電解液との反応でサイクル特性が劣化する場合があります、これを回避するため、軸比が 3 以下であるのが好ましく、2.5 以下であるのがより好ましい。

【0022】

本発明において、黒鉛Aの含有量は、黒鉛Aと後記の黒鉛Bをあわせた重量に対して、10重量%以上90重量%以下であるのが好ましく、とくに好ましくは、20重量%以上80重量%以下である。10重量%未満となると、混合によるサイクル特性の向上効果が小さくなり、また90重量%を超えると、塗料調製条件や加圧成形処理条件の製造マージンが狭くなって、製造コストが上昇するおそれがある。

【0023】

本発明において、黒鉛Bは、一次粒子の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の扁平状の黒鉛粒子であって、この一次粒子が配向面が分散するように集合または結合して、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下となる集合体または結合体からなる二次粒子を形成しているものが好ましい。このような二次粒子の構造のものを黒鉛Aと混合した塗料を集電体上に塗布し乾燥したのちプレスすると、黒鉛Bは一次粒子の黒鉛間で自由に形状を変えて接触するため、良好な導電性のパスを形成することができ、粒径が大きい黒鉛Aとの接触面積が大きくなり、黒鉛Aとの接触抵抗が低減することから、初期の大電流特性が向上し、利用率やサイクル特性の向上に大きく貢献することになる。

【0024】

黒鉛Bの一次粒子の平均粒径が小さくなると、黒鉛B自体の容量が小さくなり、電池としての電極容量が小さくなるため、一次粒子の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上とする。また、一次粒子の平均粒径が大きくなると、負極電極を高密度化しにくく高容量化が困難となり、また黒鉛Aとの接触点が少なくなると黒鉛Aとの接触抵抗低減の効果が少なくなり、サイクル特性改善の効果が減少するため、

10 μm 以下、好ましくは8 μm 以下、より好ましくは7 μm 以下とする。

【0025】

また、黒鉛Bは、c軸方向の結晶子の大きさが100 nm以上であることが好ましく、とくに好ましくは105～150 nmである。このような結晶子の大きさであれば、高容量を有する負極活物質として動作するため、高容量電極を得ることができる。

なお、黒鉛Bのc軸方向の結晶子の大きさは、理学電機株式会社製の「X線回折装置RAD-RC」を使用し、測定された(002)回折線より学振法を用いて算出した値を意味している。

【0026】

また、黒鉛Bは、一次粒子の軸比(板面の最大径を板厚で除した値)が1.5以上であるのが好ましく、また5以下であるのが好ましい。1.5以上であるのが好ましいのは、黒鉛Aの場合と同様に黒鉛粒子間の接触が良くなり、サイクルに伴う接触抵抗の増加が抑制されるためである。また、5以下であるのが好ましいのは、負極塗料調製時に黒鉛粒子の崩壊によるサイクル特性の劣化を防ぐためである。

【0027】

本発明において、上記した黒鉛Aおよび黒鉛Bは、少なくともその一方が天然黒鉛であるのが好ましく、両方とも天然黒鉛であるのがより好ましい。天然黒鉛は安価かつ高容量であり、これによりコストパフォーマンスの高い電極とすることができる。

【0028】

本発明においては、上記した特定の粒径および性状を有する球状または楕円状の黒鉛Aと、同じく特定の粒径および性状を有する扁平状の黒鉛Bとを、適量組み合わせ、これらを結合剤および水などの適宜の溶媒の存在下で混合して塗料を調製し、これを銅箔などの適宜の集電体上に塗布し、乾燥したのち、ローラーなどによりプレス(加圧成形処理)を施すことにより、リチウム二次電池用負極を製造する。

【0029】

本発明において、上記負極の製造に用いられる結合剤としては、水性樹脂(水に溶解または分散する性質を有する樹脂)とゴム系樹脂との混合物が好ましい。水性樹脂は黒鉛の分散に寄与し、ゴム系樹脂は充放電サイクル時の電極の膨張・収縮による塗膜の集電体からの剥離を防止する効果があるからである。

【0030】

水性樹脂には、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロルヒドリン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル系樹脂がある。ゴム系樹脂には、ラテックス、ブチルゴム、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPM)などがある。カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムとの組み合わせが、最も一般的である。

【0031】

このように製造されるリチウム二次電池用負極において、黒鉛Aは高強度でプレスによる形状変形を生じ難く、黒鉛Bはプレス時に自由に形状を変化させて一次粒子の黒鉛間で接触するため、負極塗膜密度は高いほど黒鉛Aと黒鉛Bの混合効果をより有効に発揮できる。プレス後の負極塗膜密度は1.4 g/cm³以上が好ましく、1.5 g/cm³以上がよ

り好ましい。しかし、高密度すぎると、黒鉛Aと黒鉛Bの組み合わせでも利用率が低下するため、 1.9 g/cm^3 以下が好ましく、 1.8 g/cm^3 以下がより好ましい。

【0032】

本発明においては、上記のリチウム二次電池用負極を用い、これと、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合酸化物を用いた正極とを、微孔性ポリエチレンフィルムなどのセパレータを介して電池ケース内に収納し、これにエチレンカーボネートやメチルエチルカーボネートなどの非極性溶媒に LiPF_6 などの電解質を溶解した非水電解液を注入し、封口することにより、筒形、角型、扁平形、コイン形などの各種形状のリチウム二次電池とすることができる。

【0033】

本発明のリチウム二次電池用負極を用いる上記のリチウム二次電池においては、非水電解液中にビニレンカーボネートを加えると、より安定したサイクル特性が得られるため、望ましい。ビニレンカーボネートの添加量としては、電解液重量に対して、0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましく、2重量%以上がさらに好ましい。また、多すぎると、貯蔵特性が低下する傾向があるため、6重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、4重量%以下がさらに好ましい。

【0034】

このように製造される本発明のリチウム二次電池は、高容量でサイクル特性にすぐれた安価な電池として、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器などの、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池として利用することができる。

【0035】

つぎに、本発明の実施例として「実施例1～6」を記載し、併せてこれと比較するための「比較例1～3」を記載して、本発明をより具体的に説明する、ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【実施例1】

【0036】

黒鉛Aとして、c軸方向の結晶子の大きさが 88.5 nm 、 (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.3357 \text{ nm}$ 、SEM（電子顕微鏡）による一次粒子の平均粒径が $17 \mu\text{m}$ 、ラマンスペクトルのR値が1.670、タップ密度が 1.19 g/cm^3 、比表面積が $3.12 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その表面にピッチを焼成することにより形成した非黒鉛性炭素が3～4重量%被覆されている黒鉛A1を使用した。この黒鉛A1のSEMによる外観を、図1に示した。

黒鉛Bとして、c軸方向の結晶子の大きさが 116 nm 、 (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.3362 \text{ nm}$ 、SEMによる二次粒子の平均粒径が $19 \mu\text{m}$ 、一次粒子（扁平状）の平均板径が $1 \sim 9 \mu\text{m}$ 、タップ密度が 0.59 g/cm^3 、比表面積が $4.40 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものを使用した。この黒鉛BのSEMによる外観を、図2に示した。

【0037】

この黒鉛A1を30重量%、黒鉛Bを70重量%の割合で混合したものを負極活物質とし、この混合活物質98重量%と、結合剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）1重量%とスチレンブタジエンゴム（SBR）1重量%を水と混合して負極塗料を調製した。この負極塗料を、負極集電体としての銅箔（厚さ： $10 \mu\text{m}$ ）の両面に塗布したのち、溶媒である水を乾燥し、ローラーでプレスした。塗膜密度は 1.50 g/cm^3 であった。その後、裁断し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0038】

また、正極活物質の LiCoO_2 を 90 重量%と、導電剤のカーボンブラック 5 重量%と、結合剤としてのポリフッ化ビニリデン 5 重量%に、溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を混合して、正極塗料を調製した。

この正極塗料を、正極集電体としてのアルミニウム箔 (厚さ: $15 \mu\text{m}$) の両面に塗布したのち、溶媒である NMP を乾燥し、ローラーでプレスした。その後、裁断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0039】

つぎに、上記帯状の正極と帯状の負極を、セパレータとして厚さが $20 \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムを介して渦巻状に巻回し、電池ケースとして幅が 34.0 mm 、厚さが 4.0 mm 、高さが 50.0 mm のアルミニウム製有底筒状の外装缶内に充填した。上記の正極は正極集電タブを介して正極端子に、また上記の負極は負極集電タブを介して負極端子に、それぞれ溶接した。

この外装缶内に、非水電解液としてエチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) とを体積比で 1:2 の割合で混合した混合溶媒に LiPF_6 を 1.2 モル/リットルの割合で溶解させ、さらにビニレンカーボネート (VC) を電解液重量に対して 3.0 重量%添加した電解液を、注入した。電解液を十分に浸透させたのち、封口して、角型のリチウム二次電池を作製した。

【0040】

図 3 および図 4 は、この角型のリチウム二次電池を示したものであり、図 3 は上記電池の部分縦断面図、図 4 は上面図である。

両図中、1 は正極、2 は負極、3 はセパレータ、4 は電池ケース、5 は絶縁体、6 は電極積層体、7 は正極リード体、8 は負極リード体、9 は蓋板、10 は絶縁パッキング、11 は端子、12 は絶縁体、13 はリード板である。

【実施例 2】

【0041】

黒鉛 A1 を 70 重量%、黒鉛 B を 30 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.50 g/cm^3 であった。

【実施例 3】

【0042】

黒鉛 A1 を 50 重量%、黒鉛 B を 50 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.51 g/cm^3 であった。

【実施例 4】

【0043】

黒鉛 A1 を 90 重量%、黒鉛 B を 10 重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例 1 と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.52 g/cm^3 であった。

【実施例 5】

【0044】

黒鉛A1を10重量%、黒鉛Bを90重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.48 g/cm^3 であった。

【0045】

比較例1

黒鉛Bだけを負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.50 g/cm^3 であった。

【0046】

比較例2

黒鉛A1だけを負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.50 g/cm^3 であった。

【実施例6】

【0047】

黒鉛Aとして、c軸方向の結晶子の大きさが 88.5 nm 、 (002) 面の面間隔 $d_{002} = 0.3357\text{ nm}$ 、SEM（電子顕微鏡）による一次粒子の平均粒径が $17\text{ }\mu\text{m}$ 、ラマンスペクトルのR値が 0.112 、タップ密度が 1.20 g/cm^3 、比表面積が $3.45\text{ m}^2/\text{g}$ であり、表面にピッチを焼成せず非黒鉛性炭素が被覆されていない黒鉛A2を使用した。この黒鉛A2を30重量%、黒鉛Bを70重量%の割合で混合したものを負極活物質とした以外は、実施例1と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.50 g/cm^3 であった。

【0048】

比較例3

黒鉛A2だけを負極活物質とした以外は、実施例6と同様にして、角型のリチウム二次電池を作製した。負極塗膜の密度は 1.51 g/cm^3 であった。

【0049】

上記の実施例1～6および比較例1～3の各リチウム二次電池について、その性能を調べるため、 20°C における $800\text{ mA} \cdot 4.2\text{ V}$ の定電流定電圧で2.5時間充電、 800 mA の定電流放電、 3.0 V カットの条件で、サイクル試験を行った。400サイクル後の放電容量と1サイクル目の放電容量との比を求め、容量維持率とした。これらの結果は、表1に示されるとおりであった。また、とくに実施例1, 2, 6および比較例1, 2の電池に関し、上記サイクル試験の結果を、図5に示した。

また、とくに実施例1, 2および比較例1, 2の各リチウム二次電池について、 0°C においても、上記と同様のサイクル試験を行い、 20°C に対する容量維持率を求めた。これらの結果は、図6に示されるとおりであった。

【0050】

表 1

	容量 (mA h) [1 サイクル]	容量 (mA h) [400 サイクル]	容量維持率 [400 サイクル / 1 サイクル]
実施例 1	791	696	87.99
実施例 2	796	689	86.56
実施例 3	789	691	87.58
実施例 4	795	685	86.16
実施例 5	791	687	86.85
比較例 1	797	681	85.45
比較例 2	790	—	—
実施例 6	782	671	85.80
比較例 3	775	—	—

【0051】

上記表 1 および図 5 の結果から、黒鉛 A 1 と黒鉛 B とを混合した負極を使用した実施例 1 ～ 5 の各リチウム二次電池は、黒鉛 A 1 だけを使用した比較例 2 のリチウム二次電池が 30 サイクルで 1 サイクルの 50 % の容量を下回り、試験を中止したのに対して、400 サイクル後でも 1 サイクルの 85 % 以上の容量を維持しており、サイクル特性が飛躍的に向上しており、黒鉛 B だけを使用した比較例 1 のリチウム二次電池と比べても、同等以上のサイクル特性が得られていることがわかる。

【0052】

また、非黒鉛性炭素が被覆されていない黒鉛 A 2 と黒鉛 B とを混合した負極を使用した実施例 6 のリチウム二次電池においても、上記と同様に、黒鉛 A 2 のみを使用した比較例 3 のリチウム二次電池と比べて、サイクル特性が大きく向上し、顕著な効果がみられた。なお、この実施例 6 と実施例 1 との対比により、非黒鉛性炭素で被覆されることにより、1 サイクル目の容量が大きくなることも明らかである。

【0053】

つぎに、上記図 6 の結果から、黒鉛 A 1 と黒鉛 B とを混合した負極を用いた実施例 1, 2 のリチウム二次電池は、黒鉛 B だけを使用した比較例 1 のリチウム二次電池と比べて、0℃でのサイクル特性が飛躍的に向上しており、黒鉛 A 1 だけを使用した比較例 2 のリチウム二次電池と比べても、同等のサイクル特性が得られていることがわかる。

以上の図 5, 図 6 および表 1 の結果から、本発明にしたがい、黒鉛 A と黒鉛 B を混合して負極を構成させることにより、サイクル特性、低温特性にすぐれたリチウム二次電池用負極が得られるものであることが明らかである。

【0054】

本発明により上記すぐれた効果が奏される理由としては、使用した黒鉛Bがプレス時に変形することにより、黒鉛A同士、黒鉛Aと黒鉛Bならびに活物質と銅箔との導電性が向上したこと、さらには非黒鉛性炭素の被覆によって黒鉛表面と非水電解液との反応が抑制されたことに基づくものと推定される。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】実施例1で使用した黒鉛AのSEMによる拡大外観図である。

【図2】実施例1で使用した黒鉛BのSEMによる拡大外観図である。

【図3】実施例1のリチウム二次電池を模式的に示す部分縦断面図である。

【図4】実施例1のリチウム二次電池を模式的に示す上面図である。

【図5】実施例1, 2, 6および比較例1, 2の各リチウム二次電池の20℃におけるサイクル特性を示す特性図である。

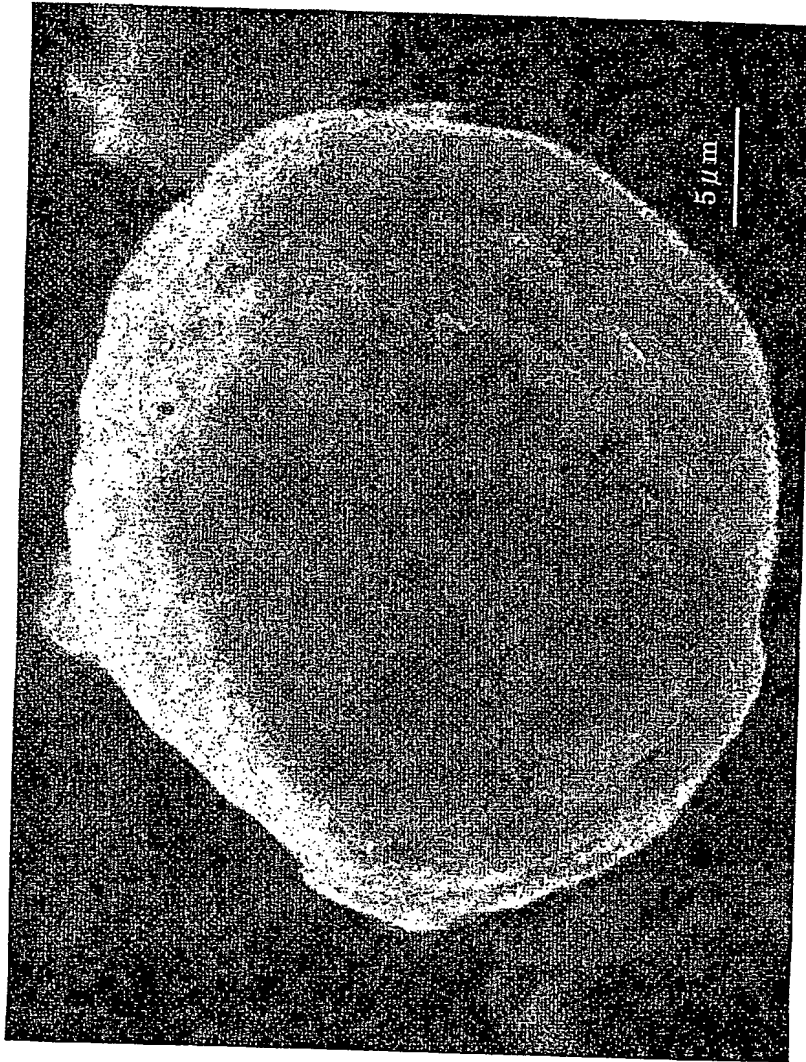
【図6】実施例1, 2および比較例1, 2の各リチウム二次電池の0℃におけるサイクル特性として20℃に対する容量維持率を示す特性図である。

【符号の説明】

【0056】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 電極積層体
- 7 正極リード体
- 8 負極リード体
- 9 蓋板
- 10 絶縁パッキング
- 11 端子
- 12 絶縁体
- 13 リード板

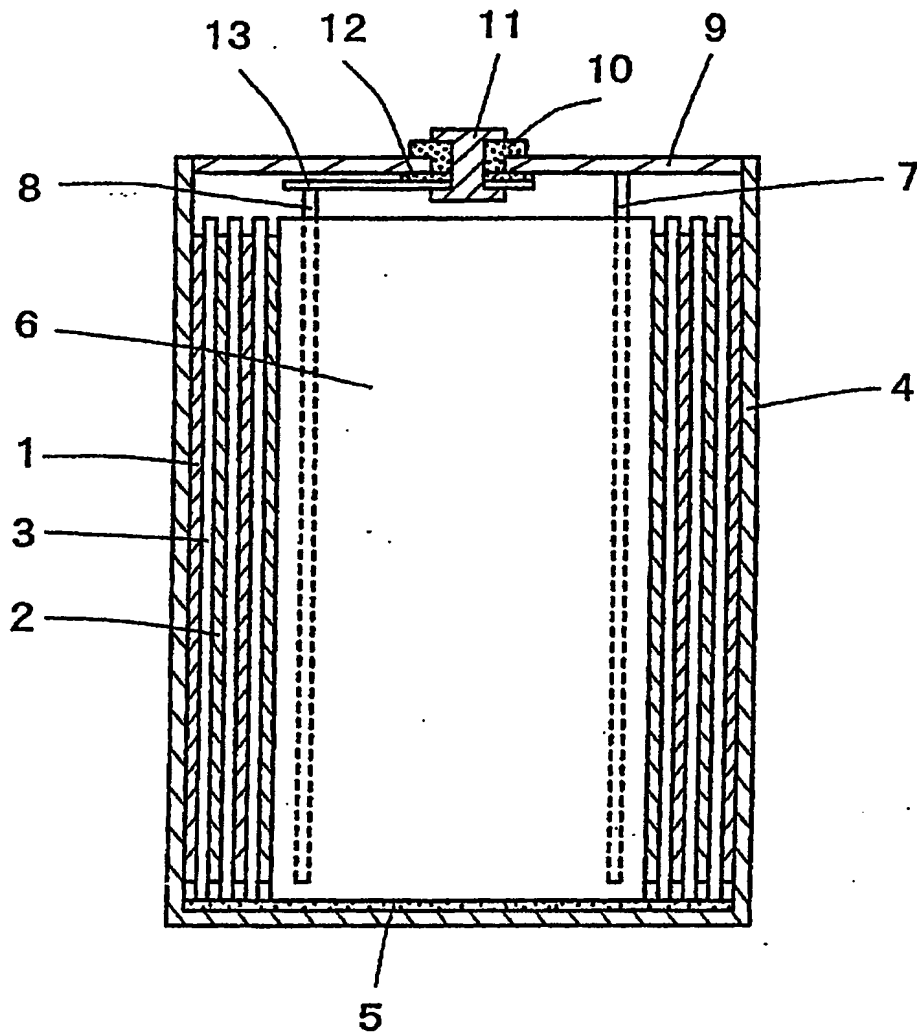
【書類名】図面
【図 1】



【図 2】

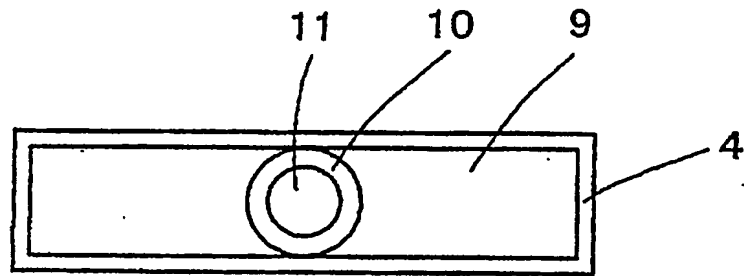


【図 3】

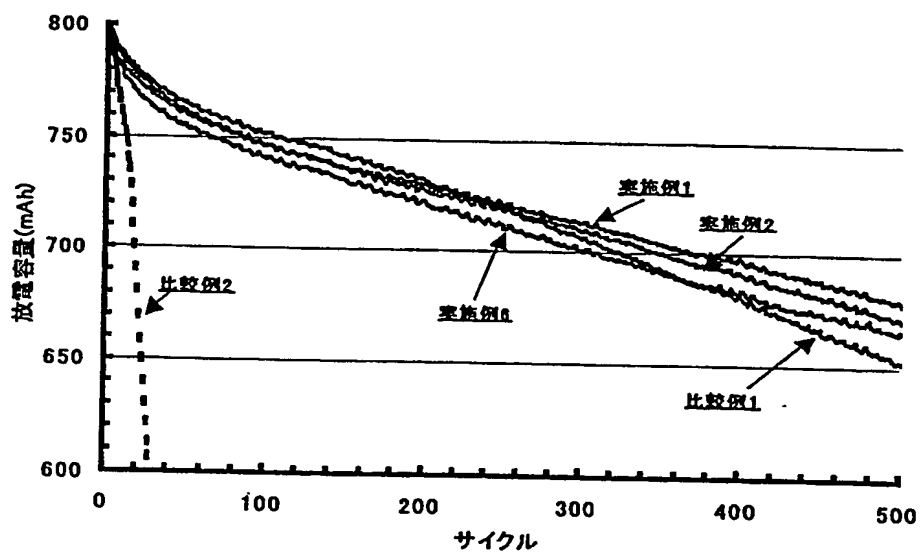


- | | |
|------------|--------------|
| 1 : 正極 | 2 : 負極 |
| 3 : セパレータ | 4 : 電池ケース |
| 5 : 絶縁体 | 6 : 電極積層体 |
| 7 : 正極リード体 | 8 : 負極リード体 |
| 9 : 蓋板 | 10 : 絶縁パッキング |
| 11 : 端子 | 12 : 絶縁体 |
| 13 : リード板 | |

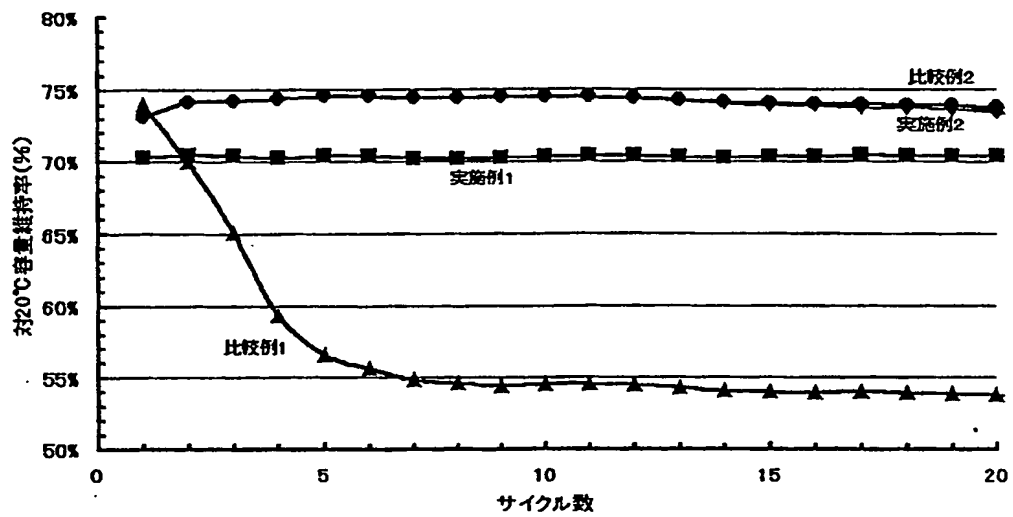
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素材料からなる負極活物質を改良して、高容量でサイクル特性にすぐれたリチウム二次電池を得ることを目的とする。

【解決手段】 球状または楕円状で一次粒子の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下で、 c 軸方向の結晶子の大きさが $100\ \text{nm}$ 未満であり、かつタッパ密度が $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である黒鉛 A と、扁平状で一次粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下で、 c 軸方向の結晶子の大きさが $100\ \text{nm}$ 以上である黒鉛 B とからなる負極活物質と、結合剤を含有する負極と、正極と、非水電解液を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 1 0]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2 0 0 2 年 6 月 1 0 日
住所変更
大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号
日立マクセル株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.